

JP2000124082

Publication Title:

ENERGY-STORING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Abstract:

Abstract of JP2000124082

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the cost by using a carbon which carries fine granular iron vanadium oxide as an electrode material. **SOLUTION:** Carbon is added to an NH_4VO_3 water soln. while it is being stirred, the mixed soln. is stirred, an $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ water soln. is gradually added to the mixed soln., and the mixed solution is adjusted by ammonia water for pH 7, filtered to remove solids and cleaned. In this process, iron vanadium oxide FeVO_4 is carried on carbon. The carbon solids are dried at 150-300 deg.C at a flow of N_2 . FeVO_4 obtd. is amorphous. With this powder a specified quantity of polytetrafluoroethylene and a surfactant water soln. are mixed, an alcohol soln. is added thereto to prepare a carbon paste, and a carbon sheet is formed by the roll method and dried to obtain FeVO_4 -carried carbon sheet electrodes. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-124082
(P2000-124082A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 G 9/058		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A 5 E 0 8 2
	4/008	H 0 1 M 4/04	5 H 0 0 3
// H 0 1 M 4/04			5 H 0 1 4
	4/58	H 0 1 G 1/01	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-292499

(22) 出願日 平成10年10月14日 (1998. 10. 14)

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 木村 浩

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 荻野 正明

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100077481

弁理士 谷 義一 (外3名)

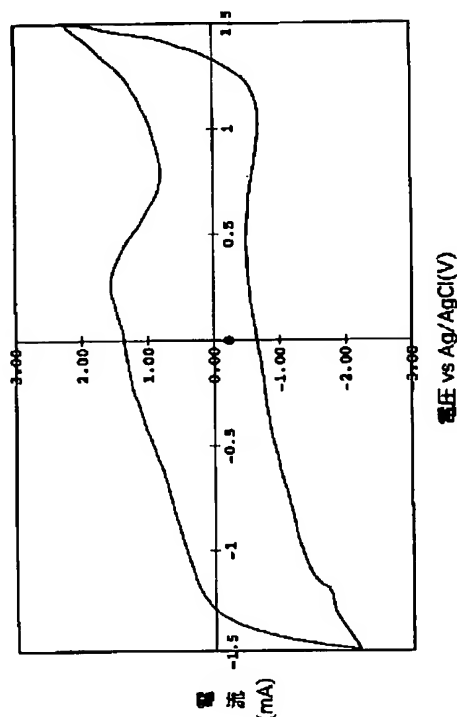
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー貯蔵素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ルテニウム酸化物に代わる低価格材料を用いて安価なエネルギー貯蔵素子を提供する。

【解決手段】 カーボンに担持する微粒子として、 FeVO_4 、あるいは $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_x$ ($0 < y \leq 1$ 、 $0 < x \leq 6.5$) を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微細な粒子状 FeVO_4 を担持させたカーボンを電極材料として用いたことを特徴とするエネルギー貯蔵素子。

【請求項 2】 $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_x$ ($0 < y \leq 1$, $0 < x \leq 6.5$) の微細な粒子を担持させたカーボンを電極材料として用いたことを特徴とするエネルギー貯蔵素子。

【請求項 3】 微細な粒子状 FeVO_4 を担持させたカーボンを電極材料として用いたエネルギー貯蔵素子の製造方法であって、

バナジウム含有水溶液中にカーボンを混合して、該カーボンに予めバナジウムイオンを吸着させ、その後、前記水溶液に鉄イオン含有水溶液を添加し、前記 FeVO_4 を沈殿させてカーボンに回収し、回収したカーボンを乾燥することにより、 FeVO_4 を担持させたカーボンを得ることを特徴とするエネルギー貯蔵素子の製造方法。

【請求項 4】 前記乾燥温度を、乾燥雰囲気を窒素とすることにより、 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ までの低温とし、前記 FeVO_4 を非晶質体にすることを特徴とする請求項 3 に記載のエネルギー貯蔵素子の製造方法。

【請求項 5】 前記バナジウム含有水溶液が、 NH_4VO_3 水溶液であるか、 NaVO_3 水溶液から Na イオンをイオン交換樹脂で取り除いてなる水溶液であることを特徴とする請求項 3 に記載のエネルギー貯蔵素子の製造方法。

【請求項 6】 前記鉄イオン含有水溶液が、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液であるか、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液であることを特徴とする請求項 3 に記載のエネルギー貯蔵素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、二次電池、大容量キャパシタ等のエネルギー貯蔵素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エネルギー貯蔵素子の性能を知る 2 つの指標として、エネルギー密度と出力密度がある。

【0003】 前者のエネルギー密度とは、蓄積できるエネルギーの大きさを示す。このエネルギー密度が大きな値を有するものとして、 Li イオン二次電池に代表される二次電池があり、この二次電池の研究・開発は盛んに行われており、新製品が続々発売されている。これらの二次電池が利用される分野も、携帯製品からエネルギー関連まで多岐にわたっている。

【0004】 一方、もう一つの指標である出力密度が大きいエネルギー貯蔵素子としては、電気二重層キャパシタが、従来広く使われてきた。電気二重層キャパシタは、エネルギー密度が小さく、そのために、利用分野が限定されていた。しかし、最近になり、電気自動車やハイブリッドカーに、この電気二重層キャパシタが利用で

きる可能性が示され、脚光を浴びてきている。こうした中、電気二重層キャパシタの欠点であるエネルギー密度を向上させる研究開発が、最近盛んになってきている。

【0005】 電気二重層キャパシタは、溶液と固体の界面にできる電気二重層を利用する。界面にできる電気二重層容量は、約 $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ で、高比表面積を持ち、しかも、高電気伝導性を有する活性炭を電極として用いると、容量の大きなキャパシタを得ることができる。例えば、比表面積が $1000 \text{m}^2/\text{g}$ の活性炭を使用すると、理論上、 $200 \text{F}/\text{g}$ の電極が作製できる。

【0006】 これに対して、電気二重層に比べて、さらに大きな電荷を貯めることができる電気化学的疑似容量を用いたキャパシタが、最近になって、提案された。電気化学的疑似容量を得ることができる物質としては、ルテニウム酸化物が広く知られている。最近の一例を挙げると、Z. P. Zheng らが、塩化ルテニウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを pH が 7 になるよう調整して得た沈殿物を、 150°C の空気中で焼成させると、非晶質 $\text{RuO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ が生成し、この物質が $720 \text{F}/\text{g}$ の疑似容量を持つことを発見した (J. Electrochem. Soc., vol142, L6(1995))。さらに、この物質とカーボンプラック (キャボット社製ブラックパール 2000) とを $20 \text{wt}\%$ 混ぜて作製した電極で構成されるキャパシタが、電極重量当たりエネルギー密度 $20 \text{Wh}/\text{kg}$ 、出力密度 $10 \text{kW}/\text{kg}$ 、繰返し回数 6000 回の特性を示したと、彼らは報告している (J. PowerSource, 62, 155(1996))。

【0007】 この例のように、電気化学的疑似容量を利用すると、エネルギー密度の点で電気二重層キャパシタの欠点を補うキャパシタを作製することができる。しかし、電極材料に用いるルテニウムは、高価であるため、工業的に大量に使用するのがコストの点で難しく、安価な代替材料の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ルテニウム酸化物に代わる材料として、Kuo-Chuan Liu らが、 NiO を用いてキャパシタを作製しているが、電気容量は $50 \sim 64 \text{F}/\text{g}$ 程度であり、かつ利用できる電位窓が小さい (J. Electrochem. Soc., 143, 124(1996))。

【0009】 したがって、本発明の課題は、上述のように、ルテニウム酸化物に代わる低価格材料を用いて安価なキャパシタを作製する点にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明では、ルテニウム酸化物に代わる物質として、 Fe と V の複合酸化物を用いることを提案している。この複合酸化物は、 Li イオン二次電池の正極材料として、知られているものである。 Li イオン二次電池正極材料は、一般に、出力密度が小さいという問題がある。出力が得られない理由は、二次電池正極材料に出入りする Li イオンの拡散が遅

い、すなわち、正極材料に取り込まれたイオンがなかなか出てこないことが、挙げられる。そこで、先に出願した発明（特願平10-203961号）では、比表面積の大きなカーボンに微細な粒子の二次電池正極材料を担持させることで、 Li イオンの移動距離を短くし、高出力を可能とするキャパシタ電極構造を提案し、カーボンに担持する微粒子として、五酸化バナジウムを選択し、実施した。

【0011】これに対して、本発明は、担持微粒子として、 FeVO_4 を選択し、この物質をカーボンに担持させる方法を提案したものである。担持方法の詳細を、以下に説明する。始めに、 NH_4VO_3 水溶液にカーボンを入れて混合する。このように、バナジウムイオン含有水溶液中にカーボンを入れて攪拌すると、バナジウムイオンの2割程度がカーボンに吸着する。次いで、前記混合溶液に $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を添加し、 FeVO_4 酸化物の前駆体を沈殿させて、カーボンに吸着させる。このとき、アンモニア水で pH が7になるように、調整を行う。その後、これらを、ろ過し、洗浄して、 150°C の窒素中で乾燥させる。上記方法を用いると、約 10nm の粒子をカーボン上に高分散に吸着させることができる。これは、予めイオンとして吸着したバナジウムイオンが、前駆体を高分散させる役目を果たしているものと、考えられる。また、窒素雰囲気中での 150°C の乾燥は、この前駆体を非晶質の微細な粒子にさせる効果がある。

【0012】なお、バナジウムは、 $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_x$ ($0 < y \leq 1$, $0 < x \leq 6.5$)の化学式で非晶質体で固溶できることが、分かっている。ゆえに、 $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_x$ ($0 < y \leq 1$, $0 < x \leq 6.5$)を FeVO_4 の代わりに用いることができる。

【0013】したがって、前記課題を解決するための本発明の請求項1に係るエネルギー貯蔵素子は、微細な粒子状 FeVO_4 を担持させたカーボンを電極材料として用いたことを特徴とする。

【0014】また、本発明の請求項2に係るエネルギー貯蔵素子は、 $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_x$ ($0 < y \leq 1$, $0 < x \leq 6.5$)の微細な粒子を担持させたカーボンを電極材料として用いたことを特徴とする。

【0015】また、本発明の請求項3に係るエネルギー貯蔵素子の製造方法は、微細な粒子状 FeVO_4 を担持させたカーボンを電極材料として用いたエネルギー貯蔵素子の製造方法であって、バナジウム含有水溶液中にカーボンを混合して、該カーボンに予めバナジウムイオンを吸着させ、その後、前記水溶液に鉄イオン含有水溶液を添加し、前記 FeVO_4 を沈殿させて回収し、回収したカーボンを乾燥することにより、 FeVO_4 を担持させたカーボンを得ることを特徴とする。

【0016】また、本発明の請求項4に係るエネルギー貯蔵素子の製造方法は、前記請求項3の製造方法におい

て、前記乾燥温度を、乾燥雰囲気を窒素とすることにより、 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ までの低温とし、前記 FeVO_4 を非晶質体にすることを特徴とする。

【0017】また、本発明の請求項5に係るエネルギー貯蔵素子の製造方法は、前記請求項3の製造方法において、前記バナジウム含有水溶液が、 NH_4VO_3 水溶液であるか、 NaVO_3 水溶液から Na イオンをイオン交換樹脂で取り除いてなる水溶液であることを特徴とする。

【0018】また、本発明の請求項6に係るエネルギー貯蔵素子の製造方法は、前記請求項3の製造方法において、前記鉄イオン含有水溶液が、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液であるか、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液であることを特徴とする。

【0019】

【作用】本発明によって、 Li イオン電池の正極材料として検討されている FeVO_4 を、出力密度の高い電気化学的疑似容量キャパシタに適応させることができ、安価なキャパシタ（エネルギー貯蔵素子）の提供が可能になる。

【0020】

【実施の形態】（実施形態例1） 0.024mol/l の NH_4VO_3 水溶液を 150ml 作製し、この水溶液に攪拌しながらカーボン（キャボット社製ブラックパール2000）を 3.5g 加えた。1時間、攪拌後、この混合溶液に、 0.024mol/l の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 150ml を徐々に添加して、最後にアンモニア水で pH が7になるよう調整し、固形分を濾過し、十分に洗浄した。この工程では、カーボンに対して $15\text{wt}\%$ の FeVO_4 を担持することができる。その後、前記カーボン固形分を、 5l/min の N_2 を流しながら、 150°C で24時間乾燥させた。こうして得られた FeVO_4 は、TEMでの観察の結果、粒径約 10nm の分散した非晶質体であった。なお、乾燥温度が 300°C 以下では、得られる FeVO_4 は非晶質体であることを、X線回折により、確認している。

【0021】この粉末に、所定量のポリテトラフルオロエチレン（テフロン）と界面活性剤水溶液とを混ぜて、これにアルコール溶液を加えて、カーボンペーストを形成した。続いて、得られたカーボンペーストを十分に練って、ロール法によりカーボンシートを作成した。得られたシートを乾燥して、 FeVO_4 担持カーボンシート電極を得た。

【0022】このシート電極の電気容量を、電解液として、 1mol/l の LiClO_4 を溶解させた炭酸プロピレン溶液を用いるとともに、参照電極に銀・塩化銀電極を用いて、3電極法によるサイクリックボルタングラム法により、求めた。なお、この時の測定温度は、 25°C であり、電極面積は、 0.785cm^2 であった。

【0023】比較のために、電極材料を担持させないカ

ーボンを用いて、同様に電極を作成し、同様の測定を実施した。

【0024】これら測定の結果のサイクリックボルタンメトリを、図1および図2に示す。図1は、 FeVO_4 を担持させたカーボンを用いた電極のサイクリックボルタンメトリであり、図2は、無担持カーボンを用いた電極のサイクリックボルタンメトリである。

【0025】これら測定の結果、無担持の電気二重層キャパシタの電極単位g当たりの電気容量 119F/g に対して、本電極の電気容量は、 225F/g であり、1.9倍になった。従って、本電極のエネルギー密度は、無担持（電気二重層分）の1.9倍になる。

【0026】この実施例において、 Fe イオンを添加するために用いた $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代わりに、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いても、同様の効果が得られた。

【0027】（実施形態例2） 0.03mol/l の NaVO_3 水溶液中に、イオン交換樹脂（ダウケミカル社製50W-X2）を入れて、1時間、攪拌し続ける。その後、この混合液を濾過し、濾液を 150ml 採取し、実施例1と同様に、 3.5g のカーボンを混合して、1時間、攪拌する。その後、実施例1と同様な工程を行い、 FeVO_4 を担持させた。

*【0028】この電極材料を担持させたカーボンを用いてキャパシタを作製したところ、実施例1と同様の効果が得られた。

【0029】（実施形態例3） FeVO_4 の代わりに、バナジウムを過剰にした FeV_2O_6 の前駆体についても、上記実施例と同様な結果が得られた。

【0030】さらには、バナジウムは、 FeVO_4 に、 $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_4$ （ $0 < y \leq 1$ 、 $0 < x \leq 6.5$ ）の化学式で非晶質体で固溶できることが、分かっている。ゆえに、 $\text{FeV}_{1-y}\text{O}_4$ （ $0 < y \leq 1$ 、 $0 < x \leq 6.5$ ）を FeVO_4 の代わりに用いることができることも、自明であり、実際に用いることができる。

【0031】

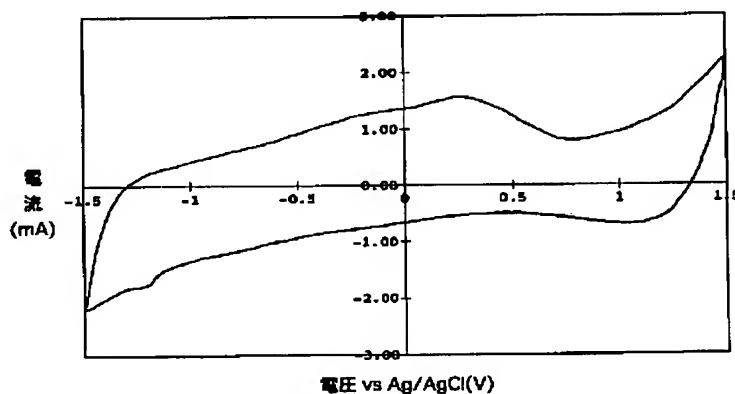
【発明の効果】本発明により、複合酸化物である FeVO_4 をカーボンに高分散に担持でき、ルテニウム酸化物に代わる安価なキャパシタが作製できた。

【図面の簡単な説明】

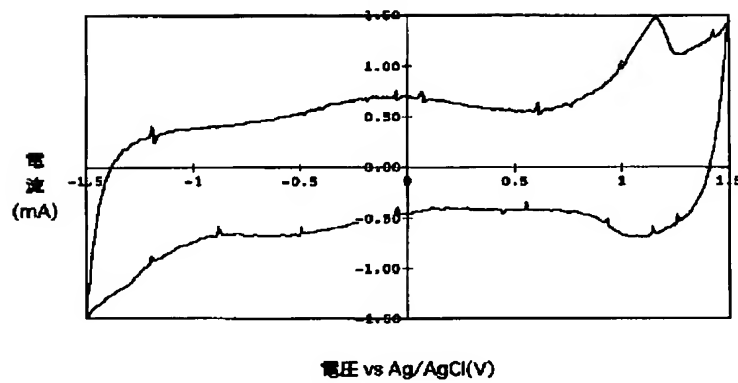
【図1】 FeVO_4 担持カーボンシートのサイクリックボルタンメトリー（ 25°C 、電極面積 0.785cm^2 ）を表す図である。

【図2】無担持のカーボンシートのサイクリックボルタンメトリー（ 25°C 、電極面積 0.785cm^2 ）を表す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5E082 AB09 BC40 EE28 PP06
5H003 AA00 AA02 BA01 BA02 BA03
BB05 BB15 BC01 BD00 BD01
5H014 AA02 AA04 BB01 BB03 BB06
EE07 EE10 HH00